

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-102774

(43)Date of publication of application : 30.04.1991

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 01-297613

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 17.11.1989

(72)Inventor : FURUYA CHOICHI  
 ICHIKAWA KUNINOBU  
 WADA KO  
 HIRATA ISAO  
 NAKAJIMA HIROSHI  
 SHIMADA TAKAFUMI  
 TAKEUCHI YOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 01163730

Priority date : 28.06.1989

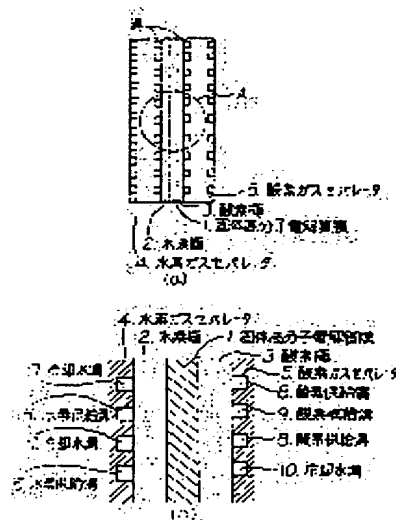
Priority country : JP

## (54) FUEL CELL OF SOLID HIGHPOLYMER ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide quick response to sudden rise of electrode temp. and abrupt drop of the water content of a solid highpolymer electrolytic film by equipping a water supply groove between hydrogen supply grooves in a gas separator to be joined with a hydrogen electrode.

CONSTITUTION: A hydrogen gas separator 4 is provided with hydrogen supply grooves 6 to form a gas flow-path by them and the surface of electrode, and a coolant groove 7 is furnished between these hydrogen supply grooves 6 to perform cooling of the electrode 2 and solid highpolymer electrolytic film 1. Thereby the temp. and water content of the electrolytic film 1 can be held within a certain range even when changing-over is made to the high load operation. Thus stable operation is obtained for varying load, and quick response is secured at the time of transfer to the high load, and also high output can be achieved in a short time.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2761059号

(45)発行日 平成10年(1998) 6 月 4 日

(24)登録日 平成10年(1998) 3 月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

C

8/10

8/10

// H 0 1 M 8/04

8/04

K

請求項の数3 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平1-297613

(22)出願日 平成1年(1989)11月17日

(65)公開番号 特開平3-102774

(43)公開日 平成3年(1991)4月30日

審査請求日 平成7年(1995)2月1日

(31)優先権主張番号 特願平1-163730

(32)優先日 平1(1989)6月28日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(73)特許権者 999999999

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

(72)発明者 古屋 長一

山梨県甲府市大手2丁目4番3-31号

(72)発明者 市川 国延

神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模原製作所内

(72)発明者 和田 香

神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模原製作所内

(72)発明者 平田 勇夫

広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

審査官 北村 明弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】固体高分子電解質膜の両面にガス拡散電極を接合し、水素若しくは酸素供給溝を設けたガスセパレータをそれぞれの電極の背面に密着させた燃料電池において、水素極に密着させるガスセパレータに対し、水素供給溝の間に水供給溝を付設したことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】酸素極に密着させるガスセパレータに対し、酸素供給溝の間に水供給溝を付設したことを特徴とする請求項(1)記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】酸素極に密着させるガスセパレータに高負荷時の酸素補給溝を付設したことを特徴とする請求項(1)又は(2)記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

2

本発明は、固体高分子電解質型燃料電池に関する。

(従来技術)

第7図は、従来の固体高分子電解質型燃料電池の概念図である。この燃料電池は、湿潤した固体高分子電解質膜31の両面に、ガス拡散性を有する酸素極32及び水素極33をホットプレス等により接合し、それぞれの電極の背面に酸素供給溝36若しくは水素供給溝37を設けたガスセパレータ34を密着させて電池セルを形成し、発電に伴う熱を除去するために複数の電池セルの間に冷却水を流す水供給溝38を備えたガスセパレータ35を設けて電極を冷却するものである。なお、この水供給溝38は、酸素供給溝36並びに水素供給溝37とは連通していない。また、固体高分子電解質膜の湿潤状態を維持するためには、燃料電池に供給する水素ガスに水蒸気を添加する方式が採用されることもある。

10

(発明が解決しようとする課題)

しかし、上記の固体高分子電解質型燃料電池では、発電の負荷変動に対して応答性が悪く、次のような欠点を有している。

即ち、負荷の急激な増加時には、水素及び酸素の供給量を増加させ、高い電流密度を得ようとするようになるが、高電流密度の下では、電流の増加の2乗で発熱量も増加するため、固体高分子電解質膜が乾燥してイオン導電度を低下させ、出力が低下する。

また、この膜は湿潤状態で引き伸ばして2つの電極の間に挟み、ホットプレス等で接合するので、膜が乾燥すると収縮して電極から剥離され、接合不良部分における電極反応が阻害されるため、出力の急激な低下を来す。

従来の燃料電池では、電池セルの間に冷却水供給溝を設けたり、水素ガスに水蒸気を添加する方法が採用されているため、迅速な応答性が要求されない、定常的な負荷での運転時には、電池セルの冷却及び膜の湿潤状態の保持も可能であるが、高負荷への移行時など、急激な発熱や膜の乾燥に対して、迅速に対応して冷却と増湿を図ることはできなかった。

本発明は、固体高分子電解質型燃料電池の急激な高負荷への移行時における上記の欠点を解消し、電極温度の急上昇と固体高分子電解質膜の含水率の急激な低下に対して迅速に対応し、電極等の冷却と固体高分子電解質膜の増湿を確実に行うことができ、負荷変動に対しても安定した発電を行うことを可能にした固体高分子電解質型燃料電池を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、(1)固体高分子電解質膜の両面にガス拡散電極を接合し、水素若しくは酸素供給溝を設けたガスセパレータをそれぞれの電極の背面に密着させた燃料電池において、水素極に接合するガスセパレータに対し、水素供給溝の間に水供給溝を付設したことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池、及び(2)ガスセパレータの水素極側に水素供給溝及び水供給溝を付設し、酸素極側に酸素供給溝、必要に応じて水供給溝及び／又は酸素補給溝を付設し、固体高分子電解質膜に接合したガス拡散電極と上記ガスセパレータを交互に積層し、ガスセパレータを挟んだ電極を接続することにより、電池セルを直列に結合したことを特徴とする上記(1)記載の固体高分子電解質型燃料電池である。

なお、上記の固体高分子電解質型燃料電池において、酸素極に密着させるガスセパレータについても、水素極と同様に冷却水供給溝を付設することが好ましい。

また、高負荷時の高電流密度の下では、酸素極において酸素ガスの拡散抵抗が増加するのに対して、酸素供給量を増加させる必要がある。そこで、上記酸素ガスセパレータに酸素供給溝とは別に酸素補給溝を付設して、酸素の拡散供給量を増加させることが好ましい。

さらに、水供給用溝に連通する導入管に供給水の温度

調節器及び流量調節弁を設け、温度センサーを電極若しくは固体高分子電解質膜の近傍に配置し、また、水分センサーを固体高分子電解質膜に配置し、両センサーの信号により温度調節器及び流量調節弁を制御することにより、負荷変動に対しても自動運転を行うことができる。なお、溝内の水蒸気圧を水素圧並びに酸素圧より高く保持することにより、水供給溝に水素又は酸素が漏出することを防ぐことができ、電極表面に常時水を接触保持することができ、冷却効果を保持することができる。

本発明の燃料電池で用いる各部材の材質は、ガス拡散電極については疎水性細孔を有し、電子伝導性及びガス透過性を有するものであれば種類を問わない。例えば、特開昭62-154571号公報に記載の公知の方法で容易に作製することができる。また、固体高分子電解質膜はプロトン導電性を有するものであればその種類を問わないが、例えば、パーフルオロスルホン酸樹脂を用いることができる。さらに、ガスセパレータはカーボン、真ちゅう等の金属で作製することができる。このガスセパレータが導電性材料で作製するときには、電極から直接導線を引き出さず、該ガスセパレータから引き出すことができる。また、ガスセパレータに設けける水素、酸素又は水の供給溝の大きさは、供給する流体の圧力損失が大きくなり、集電抵抗が大きくなり範囲で、かつ、所定の強度が得られるものであればよい。例えば、溝の幅を1.0mm以下、溝の深さを1.0mm程度とすることが好ましい。

(作用)

第1～3図は本発明の1具体例である固体高分子電解質型燃料電池の説明図である。第1図(a)は1つの燃料電池セルの平衡断面図であり、同図(b)は(a)中のA領域の拡大断面図である。湿潤させた固体高分子電解質膜1を伸長状態に維持し、ガス拡散性の水素極2と酸素極3で挟み、ホットプレス等で密着させ、さらに、水素ガスセパレータ4及び酸素ガスセパレータ5を重ねる。現実には、図示したセルを多数積層して燃料電池を構成する。水素ガスセパレータ4には、水素供給溝6を設け、電極表面とによりガス流路を形成する。水素供給溝6の間には冷却水溝7を設け、電極及び固体高分子電解質膜の冷却と該膜の水分補給を行う。冷却水の流れ方向は、水素ガスの流れと同じ方向でもよいし、逆向きでもよい。酸素ガスセパレータ5には、酸素供給溝8を設け、酸素を供給するが、高負荷時に酸素極3のガス拡散抵抗が増加するので、酸素ガス圧を増加させるだけでは、十分に酸素を供給することができない。そこで、酸素補給溝9を付設することにより、酸素供給量を確保することが好ましい。また、酸素極3側でも、固体高分子電解質膜に対する水分の補給と冷却目的で冷却水溝10を設けることができる。

第2図(a)は水素ガスセパレータ4の正面図であり、同図(b)はそのA-A矢視側断面図である。水素

5

ガスセパレータ 4 の両面には、水素供給溝 6 と冷却水溝 7 を交互に設け、水素ガスは、水素供給口 11 より導入され、水素供給マニホールド 12 からそれぞれの水素供給溝 6 に送られ、水素極全面に水素を供給する。余剰の水素は、水素排出マニホールド 13 を介して水素排出口 14 より排出される。冷却水は、冷却水供給口 15 より導入され冷却水マニホールド 16 よりそれぞれの冷却水溝 7 に供給され、水蒸気は電極を拡散して固体高分子電解質膜を湿潤する。余剰の水は冷却水排出マニホールド 17 を介して冷却水排出口 18 より排出される。燃料電池の定常運転時には、系外で水素ガスに水蒸気を添加して固体高分子電解質膜の水分補給をすればよいが、高負荷時にはこの方式のみでは水分補給が不足するので、冷却水から補給することが好ましい。冷却水と接触する電極表面では、電極温度に対応した水蒸気圧が保持されるので、膜の湿潤状態が常に良好に保たれる。

第 3 図 (a) は酸素ガスセパレータ 5 の正面図であり、同図 (b) はその A-A 矢視側断面図である。酸素ガスセパレータ 5 の両面には、酸素供給溝 8 と、必要に応じて酸素補給溝 9 と、冷却水溝 10 を設けることができる。酸素ガスは、酸素供給口 19 より導入され、酸素供給マニホールド 20 からそれぞれの酸素供給溝 9 に送られ、酸素極全面に酸素を供給する。電極を拡散しない過剰の酸素は、酸素排出マニホールド 21 を介して酸素排出口 22 より排出される。高負荷時の高電流密度下では、酸素極の酸素ガス拡散抵抗が増加し、他方酸素の供給量を増加させる必要があるため、酸素供給溝 8 に追加して酸素補給溝 9 を設け、これに対応することが好ましい。補給酸素ガスは、酸素補給口 23、酸素補給マニホールド 24 を経て、酸素補給溝 9 に供給され、過剰の酸素ガスは、酸素排出マニホールド 25、酸素排出口 26 を介して排出される。また、酸素極側からも冷却することにより、冷却の即応性を保持することが好ましい。そのため、冷却水は、冷却水供給口 27 より導入し、冷却水マニホールド 28 よりそれぞれの冷却水溝 10 に供給する。余剰の水は冷却水排出マニホールド 29 を介して冷却水排出口 30 より排出される。なお、冷却水は室温の水を通常使用するが、必要に応じて供給水の温度を調節してもよい。

また、酸素ガスセパレータにおける、酸素補給溝並びに冷却水溝の付設は必須ではない。高負荷時の運転条件によっては省略することも可能である。

さらに、図面には示していないが、電極又は固体高分子電解質膜の近傍に温度センサーを付設し、かつ、固体高分子電解質膜には水分センサーを付設して、負荷変動時における運転状況を検知し、冷却水の温度及び供給量を調節することにより、安定した自動運転を可能にする。

第 4 図は、セパレータの両面に水素と酸素をそれぞれ供給するガスセパレータの 1 具体例の詳細図であり、同図 (a) は水素側からみた正面図、(b) は酸素側から

6

みた正面図、(c) は (a) の A-A 矢視側断面図、(d) は (a) の B-B 矢視側断面図である。

(a) において、ガスセパレータの水素極側表面には、水素供給溝 6 と冷却水供給溝 7 が付設されており、該水素供給溝 6 には水素供給口 11 及び水素供給マニホールド 12 を介して燃料である水素が供給され、水素排出マニホールド 13 及び水素排出口 14 を介して過剰の水素は排出される。また、上記水供給溝 7 には、(d) にみるように、酸素極側の冷却水供給マニホールド 16 から連通孔を介して冷却水が供給され、水供給溝 7 を通過した冷却水は再び酸素極側の冷却水排出マニホールド 17 から排出される。

他方、(b) において、ガスセパレータの酸素極側表面には、酸素供給溝 8 が付設されており、酸素供給口 19 及び酸素供給マニホールド 20 を介して酸素が供給され、過剰の酸素は酸素排出マニホールド 21 及び酸素排出口 26 を介して排出される。また、この表面には、(d) にみるように、冷却水供給マニホールド 16 及び冷却水排出マニホールド 17 が付設されており、冷却水供給口 15 から導入された冷却水を、冷却水供給マニホールド 16 を介して水素極側の上記水供給溝 7 に供給し、該溝を通過した冷却水は再び酸素極側の冷却水排出マニホールド 17 を及び冷却水排出口 18 を介して系外に排出される。

本発明に係る燃料電池は、このようなガスセパレータを、第 7 図のように、電解質膜の両面に接合されたガス拡散電極表面に密着積層して構成される。そして、それぞれの供給溝より拡散電極に水素及び酸素を供給して、電極反応をすすめて発電を行うとともに、水素供給溝から水素極に、かつ、冷却水マニホールドから酸素極に冷却水を供給し、固体高分子電解質膜を冷却するとともに該膜に必要な水分を補給するようにしたものである。

(実施例 1)

第 1 ～ 3 図の固体高分子電解質型燃料電池を用いて発電を行った。固体高分子電解質膜は、厚さ 0.17mm のデュポン製ナフィオン 117 膜を用い、水素極及び酸素極は、ともに白金粉末、親水性カーボンブラック及びポリ四フッ化物からなる親水性反応層と、疎水性カーボンブラック及びポリ四フッ化物からなる疎水性ガス拡散層とを有し、該親水性反応層を上記電解質膜に接触するように重ねてホットプレスで接合した。電極の厚さは 0.5mm で有効面積は 11cm×11cm である。ガスセパレータは真ちゅう製で、溝の幅が 0.5mm で深さが 1.0mm のものを用い、上記電極の疎水製ガス拡散層に密着させて燃料電池セルを構成した。

上記燃料電池のガスセパレータから引き出した導線を可変抵抗負荷器に接続し、燃料電池を稼働させ、電流密度-電圧特性を調べ、その結果を第 5 図に示した。実線は、原料ガスである水素ガスに水蒸気を添加するとともに、上記燃料電池の水供給溝を介して固体高分子電解質膜に水分を補給しながら、負荷変動試みたものであり、

50

1秒間に負荷器の抵抗を半分に低下させたところ、上記特性は図中A点からB点に移行した。この間、燃料電池の内部抵抗の増加にともなう電圧降下は数mVであり、出力は約30%上昇した。

一方、比較のために、上記水分の補給を停止し、水素ガスへの水蒸気添加のみにより、燃料電池を上記と同様に稼働させたところ、負荷変動に伴い、上記特性は点線のように、図中A点からC点に移行し、燃料電池の内部抵抗の増加による100~150mVという大幅の電圧降下がみとめられ、出力は約10%低下した。

(実施例2)

第4図のセバレータを使用した固体高分子電解質型燃料電池を用いて発電を行った。固体高分子電解質膜は、厚さ0.17mmのデュボン製ナフィオン117膜を用い、水素極及び酸素極は、ともに白金粉末、親水性カーボンブラック及びポリ四フッ化物からなる親水性反応層と、疎水性カーボンブラック及びポリ四フッ化物からなる疎水性ガス拡散層とを有し、該親水性反応層を上記電解質膜に接触するように重ねて120℃で1分間ホットプレスしてで接合した。電極の厚さは0.6mmで有効面積は19cm×19cmである。ガスセバレータは真ちゅう製で、溝の幅が1mmで深さが1mmのものをを用い、上記電極の疎水性ガス拡散層に密着させて燃料電池を構成した。

上記燃料電池の両端のガスセバレータから引き出した導線を可変抵抗負荷器に接続し、燃料電池を稼働させ、電流密度-電圧特性を調べ、その結果を第6図に示した。実線は、原料ガスである水素ガスに水蒸気を添加するとともに、上記燃料電池の水供給溝を介して固体高分子電解質膜に水分を補給しながら、負荷変動を試みたものであり、第7図の実線のように電圧降下は数mVと僅かに出力が上昇した。

\* 一方、比較のために、上記水分の補給を停止し、水素ガスへの水蒸気添加のみにより、燃料電池を上記と同様に稼働させたところ、負荷変動に伴い、上記特性は点線に示すように、大幅な電圧降下及び出力低下が認められ、30分のテストで電極の焼き付けを起こして湿田不能となった。

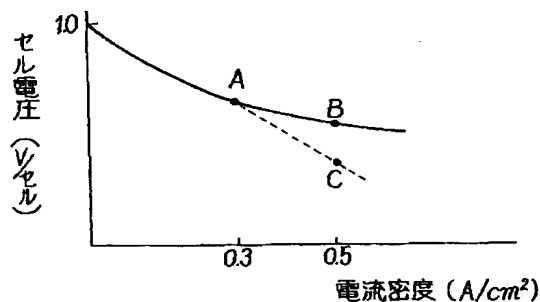
(発明の効果)

本発明は、上記の構成を採用することによって、高負荷運転への切り換えにおいても、固体高分子電解質膜の温度及び含水率を一定の範囲内に保持することができ、高負荷への移行時の即応性に優れ、高出力を短時間で得ることができ、負荷変動に対して安定して運転することのできる燃料電池を提供することができるようになった。

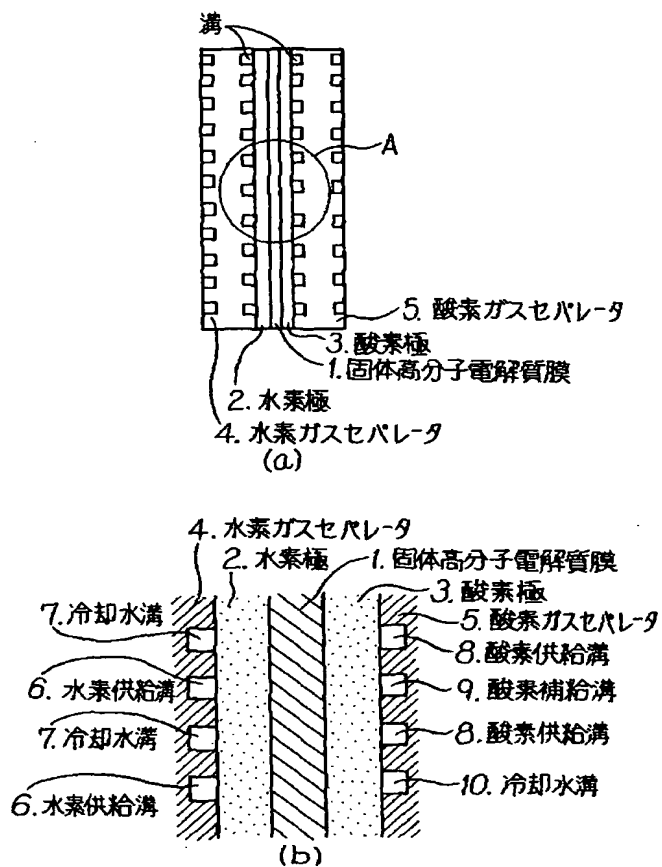
【図面の簡単な説明】

第1~3図は本発明の1具体例である固体高分子電解質型燃料電池の説明図であり、第1図(a)は1つの燃料電池セルの平衡断面図、同図(b)は(a)の中のA領域の拡大断面図、第2図は水素ガスセバレータの説明図であり、第2図(a)は正面図、同図(b)はそのA-A矢視側断面図、第3図は酸素ガスセバレータの説明図であり、第3図(a)は正面図、同図(b)はそのA-A矢視側断面図、第4図は本発明の別の具体例であるガスセバレータの1具体例の詳細図であり、第4図(a)はガスセバレータの水素極側からみた正面図、同図(b)はガスセバレータの酸素極側からみた正面図、同図(c)は(a)のA-A矢視側断面図、同図(d)は(a)のB-B矢視側断面図、第5及び6図は実施例及び比較例の燃料電池の電流密度-電圧特性を示したグラフ、第7図は従来の固体高分子電解質型燃料電池の説明図である。

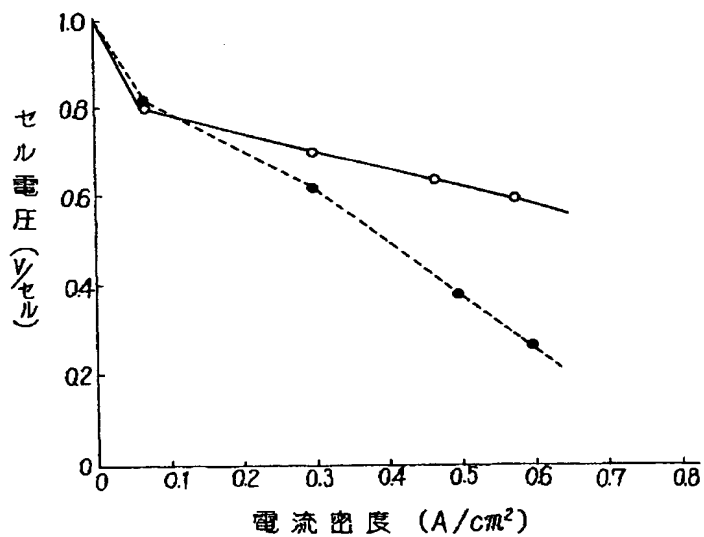
【第5図】



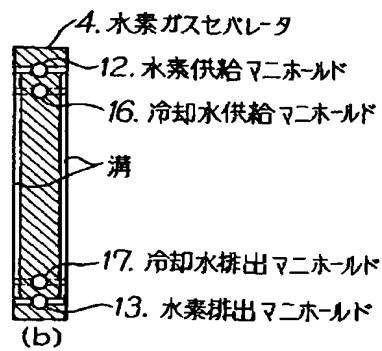
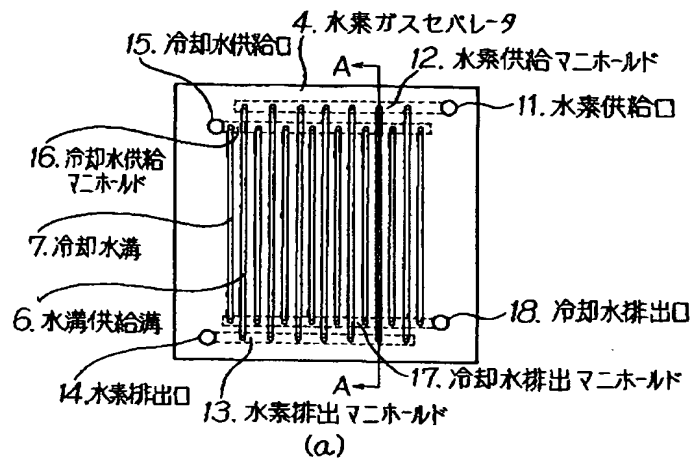
【第1図】



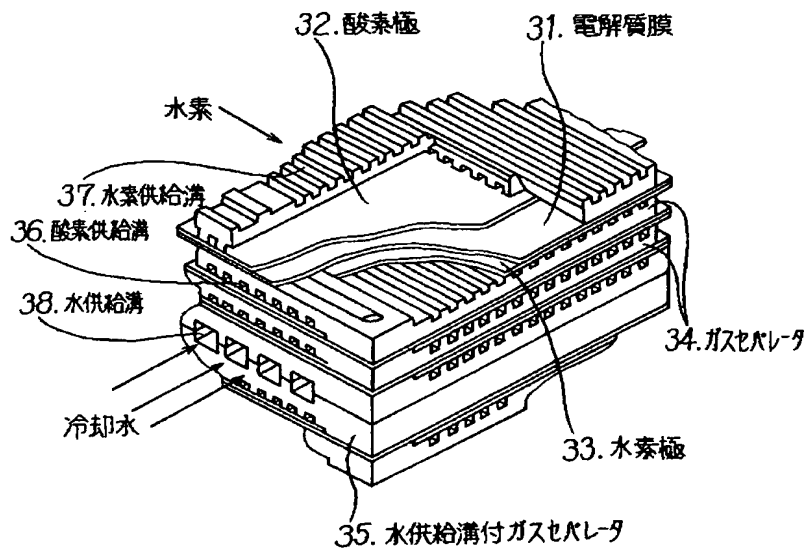
【第6図】



【第2図】

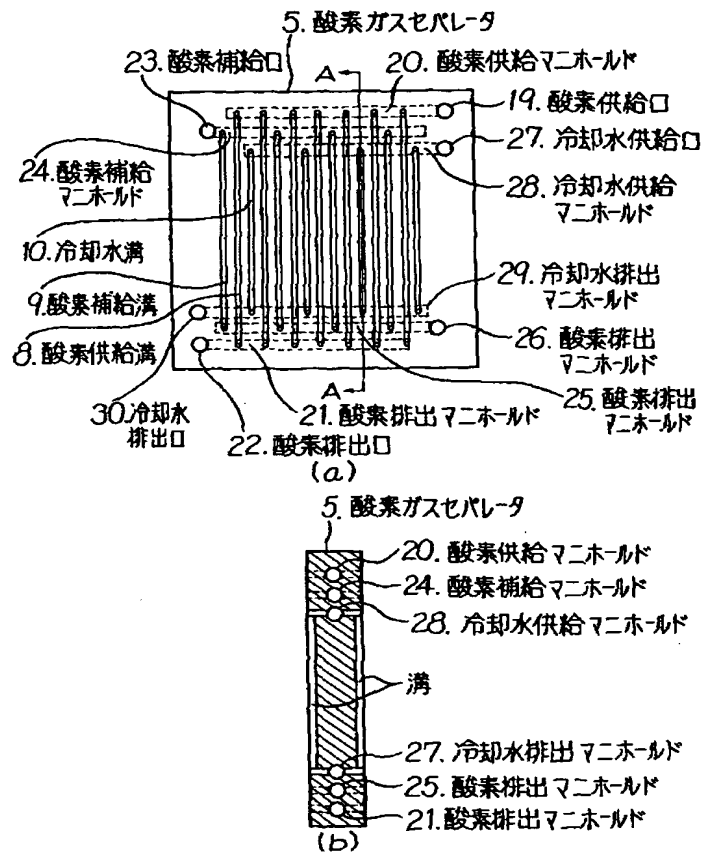


【第7図】

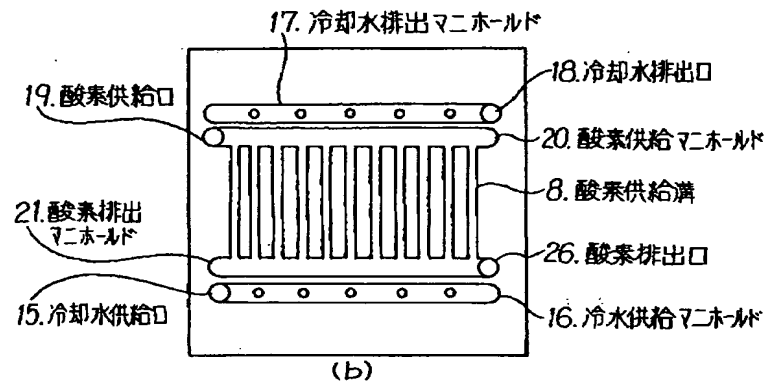
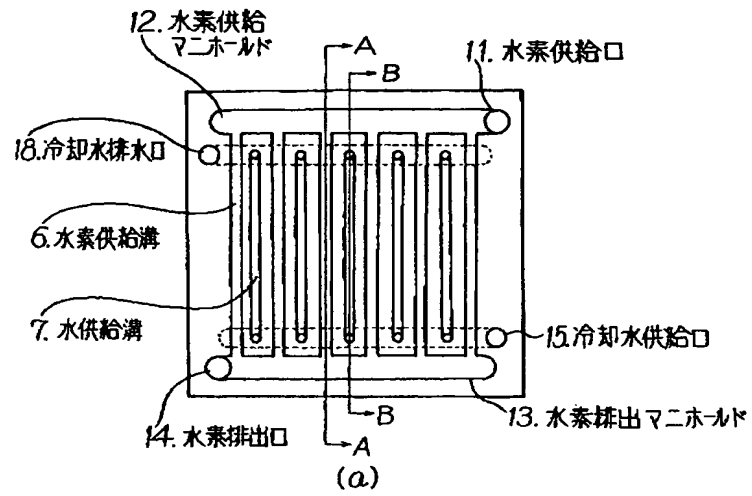


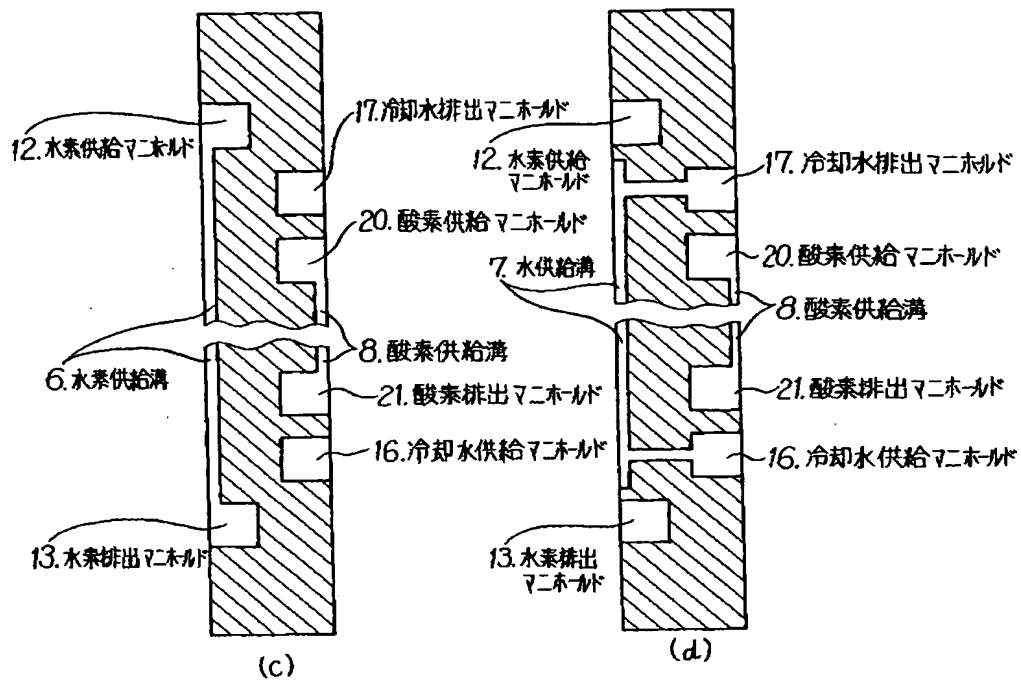


【第3図】



【第4図】





フロントページの続き

(72)発明者 中嶋 宏  
 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22  
 号 三菱重工業株式会社広島研究所内  
 (72)発明者 嶋田 隆文  
 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22  
 号 三菱重工業株式会社広島研究所内  
 (72)発明者 竹内 善幸  
 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22  
 号 三菱重工業株式会社広島研究所内

(56)参考文献 特開 平1-140562(JP,A)  
 特開 平1-309263(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, D B名)

H01M 8/02  
 H01M 8/04  
 H01M 8/10  
 ECLA